

**DERWENT- 1995-167080**

**ACC-NO:**

**DERWENT- 199522**

**WEEK:**

***COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD***

**TITLE:** Colour coating ink for cathode ray tube panels -  
contains titanium oxynitride, tin organic acid salt  
and/or cobalt organic acid salt, forming less  
reflective, antistatic film

**PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]**

**PRIORITY-DATA: 1993JP-0187278 (June 30, 1993)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
<b>JP 07089720 A</b>	<b>April 4, 1995</b>	<b>N/A</b>	<b>011</b>	<b>C01G 023/00</b>

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
<b>JP 07089720A</b>	<b>N/A</b>	<b>1993JP- 0217209</b>	<b>September 1, 1993</b>

**INT-CL (IPC):** C01G023/00, C03C017/22 , C09D001/00 , C09D005/00 ,  
C09D183/04 , G02B001/10 , H01J029/89

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07089720A**

**BASIC-ABSTRACT:**

The coating ink for a CRT contains titanium oxynitride (a), tin organic acid salt (b), and/or cobalt organic acid salt (c). A coloured film, obtd. by heating the coating of the ink or irradiating UV-light on it, is also claimed, whose transparency is decreased over 380-700 nm wavelength. A coloured antistatic film is also claimed, which contains an electroconductive oxide selected from Sn, In, Sb, Zn, Al or Ga oxide, with (a), (b) and/or (c).

**ADVANTAGE** - A less reflective, larger area antistatic film can be obtd. simply. The ink is stable on storage.

**CHOSEN-** Dwg.0/0

**DRAWING:**

**TITLE-** COLOUR COATING INK CATHODE RAY TUBE  
**TERMS:** PANEL CONTAIN TITANIUM OXYNITRIDE TIN  
ORGANIC ACID SALT COBALT ORGANIC ACID  
SALT FORMING LESS REFLECT ANTISTATIC FILM

**ADDL-** CRT

**INDEXING-**  
**TERMS:**

**DERWENT-CLASS:** E19 G02 L01 L03 P81 V05

**CPI-CODES:** E05-F02; E05-L02B; E31-H05; E31-K; E34-C02; E35-F; E35-G; E35-H; G02-A04A; G02-A04B; G04-B03; L01-G04D; L03-C03;

**EPI-CODES:** V05-D01B; V05-D07B3C; V05-D07C3;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code  
A313 A331 A349 A350 A351 A430 A940 C108 C550  
C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M903 M904 Q332 Q454 Q603 R043 Markush  
Compounds 199522-D1001-M

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code  
A350 A427 A960 C710 J0 J011 J1 J171 M220 M221  
M232 M262 M281 M320 M411 M510 M520 M530  
M540 M620 M630 M782 M903 M904 Q332 Q454  
Q603 R043 Markush Compounds 199522-D1002-M

Chemical Indexing M3 \*03\* Fragmentation Code  
A350 A427 A960 C710 G033 G034 G035 G036 G037  
G553 G563 J0 J011 J012 J1 J151 J152 M210 M211  
M212 M213 M214 M231 M232 M233 M240 M281  
M282 M283 M320 M411 M510 M520 M530 M541  
M630 M782 M903 M904 Q332 Q454 Q603 R043  
Specific Compounds 07251M 15313M

Chemical Indexing M3 \*04\* Fragmentation Code  
A422 A940 C107 C108 C520 C730 C801 C802 C803  
C804 C807 M411 M782 M903 M904 Q332 Q454  
Q603 R043 Markush Compounds 199522-D1003-M

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 1515U ; 1520U ; 1527U ; 1531U  
; 1537U ; 1544U

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1995-077300

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N1995-131343

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-89720

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00		Z		
C 0 3 C 17/22		Z		
C 0 9 D 1/00	P C J			
5/00	P P M			
		7724-2K	G 0 2 B 1/10	Z
		審査請求 未請求	請求項の数15	O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-217209	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月1日	(72) 発明者	平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-187278	(72) 発明者	真田 恭宏 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平5(1993)6月30日	(72) 発明者	阿部 啓介 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色膜形成用塗布液、着色膜、着色帯電防止膜、および着色低反射帯電防止膜

(57) 【要約】

【構成】酸窒化チタンと、S n有機酸塩および／またはC o有機酸塩とを含む着色膜形成用塗布液、および該塗布液を塗布し、加熱および／または紫外線を照射して得られる着色膜。

【効果】低温熱処理が可能であり、全可視光領域において均一な吸収を有するため低反射特性がすぐれている。また、窒素を含有してなる酸化チタン自体は導電性を有しているため帯電防止能を発現することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸窒化チタンと、Sn有機酸塩および／またはCo有機酸塩を含む着色膜形成用塗布液。

【請求項2】酸窒化チタンと、 $\text{Si}(\text{OR})_m\text{R}'_n$  ( $m+n=4$ ,  $m=1\sim4$ ,  $n=0\sim3$ ,  $\text{R}, \text{R}'=\text{C}_1\sim\text{C}_4$  のアルキル基) またはその加水分解物と、Sn有機酸塩と、 $\beta$ -ジケトンとを含み、さらに、プロピレングリコールエーテル、その誘導体、プロピレングリコールエーテルアセテートおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種と、メタノール、エタノール、およびプロパノールからなる群から選ばれる少なくとも1種と、ジアセトンアルコールを含むことを特徴とする請求項1記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項3】Sn、In、Sb、Zn、AlおよびGaのうち少なくとも1種からなる導電性酸化物を含むことを特徴とする請求項1または2記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項4】前記Sn有機酸塩が、ナフテン酸第1スズおよび2-エチルヘキサン酸スズの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項5】前記Co有機酸塩が、ナフテン酸第1コバルトおよび2-エチルヘキサン酸コバルトの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または3記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項6】前記酸窒化チタンが、Nを0.1～30wt%含有する $\text{TiO}_x$  ( $1.0\leq x<2.0$ ) であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項7】請求項1～6いずれか1項記載の塗布液を塗布した後、加熱および／または紫外線を照射することにより得られたことを特徴とする380nmから700nmの波長領域において透過率が低下された着色膜。

【請求項8】基体表面に、酸窒化チタンを含み、さらにSn有機酸塩およびCo有機酸塩のうち少なくとも1種を含み、さらにSn、In、Sb、Zn、AlおよびGaのうち少なくとも1種からなる導電性酸化物を含む溶液を塗布した後、加熱および／または紫外線を照射することにより得られたことを特徴とする380nmから700nmの波長領域において透過率が低下され、かつ帯電防止能を有する着色帯電防止膜。

【請求項9】基体表面に、酸窒化チタンを含み、さらにSn有機酸塩およびCo有機酸塩のうち少なくとも1種を含み、さらにSn、In、Sb、Zn、AlおよびGaのうち少なくとも1種からなる導電性酸化物を含む溶液を塗布した後、加熱および／または紫外線を照射することにより被膜を形成し、さらにこの上に当該被膜よりも低屈折率を有する膜を形成したことを特徴とする380nmから700nmの波長領域において透過率が低下され、かつ帯電防止能および低反射能を有する着色低反射

帯電防止膜。

【請求項10】基体上に形成された多層膜からなり、そのうち少なくとも1層が酸窒化チタンを含み、さらにSn有機酸塩およびCo有機酸塩のうち少なくとも1種を含み、さらにSn、In、Sb、Zn、Al、Gaのうち少なくとも1種の導電性酸化物を含む溶液を塗布したことにより得られる被膜であることを特徴とする着色低反射帯電防止膜。

【請求項11】前記Sn有機酸塩が、ナフテン酸第1スズおよび2-エチルヘキサン酸スズの少なくとも1種であることを特徴とする請求項8～10いずれか1項記載の着色膜、着色帯電防止膜および着色低反射帯電防止膜。

【請求項12】前記Co有機酸塩が、ナフテン酸第1コバルトおよび2-エチルヘキサン酸コバルトの少なくとも1種であることを特徴とする請求項8～10いずれか1項記載の着色膜、着色帯電防止膜および着色低反射帯電防止膜。

【請求項13】前記酸窒化チタンが、Nを0.1～30wt%含有する $\text{TiO}_x$  ( $1.0\leq x<2.0$ ) であることを特徴とする請求項8～12いずれか1項記載の着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜。

【請求項14】請求項7～13いずれか1項記載の着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜を形成した陰極線管。

【請求項15】請求項7～13いずれか1項記載の着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜を形成したガラス物品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は陰極線管用パネル等に適用される着色膜形成用塗布液、着色膜、着色帯電防止膜および着色低反射帯電防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】帯電防止膜、着色膜、着色帯電防止膜、低反射帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜のコーティング方法は従来より光学機器においてはいうまでもなく、民生用機器特にTV、コンピューター端末の陰極線管(CRT)に関し多くの検討がなされてきた。

【0003】帯電防止に関しては、例えば特開昭63-76247号にはブラウン管パネル表面を350℃程度に加熱してCVD法により酸化スズおよび酸化インジウム等の導電性酸化物層を設ける方法が提案されている。

【0004】膜の着色に関しては、特開平1-275664号に水溶性フタロシアニン化合物を用いる方法が提案されている。帯電防止性能をもつ着色膜については特開平1-251545号にメチルバイオレットを用いた帯電防止膜の記載がある。

【0005】低反射性に関しては例えば特開昭61-118931号記載の如くブラウン管表面に防眩効果をも

たせるため、表面に微細な凹凸を有する $\text{SiO}_2$ 層を付着させたり、弗酸により表面をエッチングして凹凸を設ける等の方法が採られてきた。しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射層を設ける方法ではないため、反射率の低減には限界があり、またブラウン管等においては解像度を低下させる原因ともなっていた。

【0006】低反射帯電防止膜については、特開平3-93136号にイオンブレーティング法による光学多層膜を設ける方法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述の方法のうち、CVD法による帯電防止膜を付与させる手法は、装置コストがかかることに加えてブラウン管表面を高温に加熱するためブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下する等の問題があった。またこの場合通常400℃程度の高温を必要とし、低温で焼成した場合充分低抵抗な膜が得られない欠点があった。

【0008】また上記着色膜の水溶性フタロシアニン化合物を用いる方法は、有機染料を用いるため耐熱性、耐候性に乏しく特定波長に吸収をもつため可視光全波長領域にわたって均一な吸収を得ることが難しいという欠点がある。特開平1-251545号記載のメチルバイオレットを含む帯電防止膜も同様な理由より耐熱性、耐候性に乏しく可視光全波長領域にわたって均一な吸収を得ることが難しい。

【0009】またイオンブレーティングによる方法は工業的に安価とはいえず、また可視光波長領域にわたっての均一な吸収を得られないため陰極線管に成膜したときコントラストの向上も望めない。また溶液の基体への塗布方法は、スピンコート法、ディップコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法等、種々考えられるが、特にスピンコート法は量産性、再現性に優れ、好ましく用いられる。かかる方法によって10nm~1μm程度の膜が形成可能である。しかし液中に粒子を分散した溶液でスピンコート塗布をする際は塗膜時に生じる液の流れ跡、粒子の流れ跡、膜乾燥時の粒子の凝集、乾燥むら、膜厚差による色むら等の問題があり外観良好な膜を成膜することは難しく、さらに塗布液の基体に対する濡れ性の善し悪し、外気の変動による影響の受け易さは生産性を悪くする原因となるため、溶液中の溶媒の選択および組成比が重要であった。

【0010】本発明は従来技術の前述の欠点を解決し、低温熱処理により膜形成が可能な着色膜形成用塗布液、着色膜、着色帯電防止膜および着色低反射帯電防止膜を新規に提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化チタンと、Sn有機酸塩および/またはCo有機酸塩を含む着色膜形成用塗布液、また、酸化チタンと、Si(O

$\text{R})_m \text{R}'_n$  ( $m+n=4$ ,  $m=1\sim4$ ,  $n=0\sim3$ ,  $\text{R}, \text{R}' = \text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルキル基) またはその加水分解物と、Sn有機酸塩と、β-ジケトンとを含み、さらに、プロピレングリコールエーテル、その誘導体、プロピレングリコールエーテルアセテートおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種と、メタノール、エタノール、およびプロパノールからなる群から選ばれる少なくとも1種と、ジアセトンアルコールを含むことを特徴とする前記の着色膜形成用塗布液、さらに、Sn、In、Sb、Zn、AlおよびGaのうち少なくとも1種からなる導電性酸化物を含むことを特徴とする前記の着色膜形成用塗布液を提供する。

【0012】また本発明は、前記の塗布液を塗布した後、加熱および/または紫外線を照射することにより得られたことを特徴とする380nmから700nmの波長領域において透過率が低下された着色膜を提供する。さらに本発明は、基体表面に、酸化チタンを含み、さらにSn有機酸塩およびCo有機酸塩のうち少なくとも1種を含む溶液を塗布した後加熱および/または紫外線を照射してなることを特徴とする着色膜、基体表面に、酸化チタンを含み、さらにSn有機酸塩、さらにSn、In、Sb、Zn、Al、Gaのうち少なくとも1種の酸化物を含む溶液を塗布した後加熱および/または紫外線を照射してなることを特徴とする着色帯電防止膜、当該着色帯電防止膜の上に低屈折率を有する膜を形成することを特徴とする着色低反射帯電防止膜、および基体上に多層膜からなり、そのうち少なくとも1層が上記着色帯電防止膜であることを特徴とする着色低反射帯電防止膜を提供する。

【0013】本発明はディスプレイ用途に供されるガラス物品の表面へのコーティングに対し最適である。かかるガラス物品としての陰極線管は近年コンピュータの端末表示等に使用される場合、高解像度の要求とともにハイコントラストの要求も高まりつつある。しかしコントラストの向上を期してガラス自体の透過率を低下させた場合、ディスプレイの大型化に伴ってフェイスプレートの肉厚も厚くなっていることから、特に大型ディスプレイでは透過率の著しい低下が問題となる。本発明ではガラス自体の透過率を下げることなくその表面に膜を形成しこの膜で光吸収を生じさせることによりコントラストの向上を図ることができる。

【0014】したがって、種々の肉厚をもつディスプレイ用ガラスパネルへの適用が極めて容易に可能となる。陰極線管の発光スペクトルは複数のスペクトルで構成されるが、発光スペクトルのバランスを崩さずにコントラストの向上を図るには特定の光吸収を持つ着色膜よりも可視光領域にわたって均一な光吸収を持つ着色膜が好ましい。このような観点より鋭意研究を行った結果、酸化チタンを含む着色膜を構成することにより、可視光領域において均一な光吸収を可能とし上記の問題点を解決

できた。

【0015】しかし一方で酸化チタンは比較的耐熱性に優れるが空気中等酸化雰囲気中で長時間高温焼成した場合、酸化退色することにより可視光域での均一な吸収が損なわれ、陰極線管上に成膜した際も所定のコントラスト向上効果が望めない場合がある。本発明では酸化チタンの対酸化性向上にSn有機酸塩やCo有機酸塩が効果を有することを見いだした。

【0016】また、ナフテン酸第一スズ、2-エチルヘキサン酸スズ等の有機酸スズは加水分解し易く、水分を含む溶媒と混合すると沈澱を生じるため、外観良好な膜を得るための溶媒が、および導電性酸化物と酸化チタン粒子の分散媒が限定されるため、また空気中の水分とも反応する可能性があり、塗布液の安定性という点で問題があった。本発明ではβ-ジケトンにより有機酸スズを安定化することにより加水分解が抑制され、膜特性が向上し、さらに液の安定性も向上することが見いだされた。

【0017】また本発明においては塗布をする際に塗膜時に生じる液の流れ跡、粒子の流れ跡、膜乾燥時の粒子の凝集、乾燥むら、膜厚差等が少なく外観良好な膜を成膜するために塗布液中に水、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の低級アルコールの他にプロピレングリコールエーテル、その誘導体、プロピレングリコールエーテルアセテートおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を0.1～70wt%と、ジアセトンアルコールを0.1～30wt%加えており、それによって基体に対する濡れ性がよく外気の影響を受けにくい塗布液が得られる。

【0018】さらに本発明ではこの着色膜にSn、In、Sb、Zn、AlおよびGaのうち少なくとも1種の酸化物を含有することによりディスプレイのオン・オフ時に生起する静電気を抑える帯電防止性能も付与させ、ほこり等の付着を抑制することも可能とした。さらには上記着色帯電防止膜上に当該被膜よりも低屈折率を有する膜を構成し解像度を損なうことなく蛍光灯の映り込み等を抑制する低反射性能をも付与することも可能とした。

【0019】本発明で用いる酸化チタン粒子は還元処理した酸化チタンを用いる。還元処理にはN<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガス等を用いることができる。酸化チタン自体導電性を有しているため、帯電防止膜を構成する場合導電補助成分として機能する。酸化チタンは、Nを0.1～30wt%含有するTiO<sub>x</sub> (1.0 ≤ x < 2.0) であることが好ましい。また、酸化チタンの溶液中での含有量は、着色膜の場合溶液中の全固型分量に対し1～90wt%が好ましく、これ以下の場合着色性能が充分でなく、これ以上の場合膜の強度が低下し好ましくない。着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜の場合は1～80wt%が好ましい。酸化チタン量が少なすぎると着色性能が充分で、また多すぎると帯電防止能およ

び膜の透過率が悪化し好ましくない。

【0020】また本発明で用いるSn有機酸塩やCo有機酸塩としては、酢酸塩、酒石酸塩、カルボン酸塩等種々の化合物が使用可能であるが、溶解性、酸化チタンに対する耐酸化性向上効果の点からそれぞれナフテン酸第1スズ、2-エチルヘキサン酸スズ、およびナフテン酸第1コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトを用いることが好ましい。Sn有機酸塩やCo有機酸塩の溶液中での含有量はそれぞれSnO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>換算で前固形分量に対し1～60wt%の範囲にあることが好ましい。これ以下であると酸化チタンの耐酸化性向上効果、および色調が劣り、これ以上であると膜強度の低下が起こるため好ましくない。

【0021】また本発明では液中にSi(OR)<sub>n</sub>R'<sub>4-n</sub> (m+n=4, m=1～4, n=0～3, R, R'=C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基)、またはその加水分解物を加えることにより溶液中の粒子の安定性が向上し、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、アルコールエステル類、ケトンエステル類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、エステルエーテル類のうちの1種または2種以上の混合物からなる有機溶剤で希釈した場合でも凝集沈澱を生じることがない。その含有量については酸化物換算で全固形分に対して0.5～65wt%が好ましく、これ以下であると粒子を含む溶液に有機溶剤を混合させたときに沈澱を生じることがあり、これ以上であると着色性能および帯電防止性能が悪化してしまう。

【0022】また本発明で用いるβ-ジケトンとしては種々のものが使用可能であり特に限定されないが、アセチルアセトンが特に好ましく用いられる。溶液中の含有量はSn有機酸塩の0.1～10倍モルが好ましい。これ以下であると液の安定性に寄与せず、これ以上であると膜強度の低下が起こるため好ましくない。

【0023】本発明におけるプロピレングリコールエーテル、その誘導体、プロピレングリコールエーテルアセテートおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種は特に限定されるものではなく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等いずれも使用可能である。

【0024】本発明で用いる導電性酸化物には、SbをドーパしたSnO<sub>2</sub>、ITO、AlをドーパしたZnO、GaをドーパしたZnOを用いることができる。これらの酸化物は導電性を有しており、形成された膜に導電性を付与することができ、帯電防止性能を付与することができる。これらの酸化物は塗布液中に微粒子として

分散させて用いることも可能であり、また溶液として用いて基体上で酸化物化させることも可能である。

【0025】これらの粒子あるいは塩の分散媒、分散法も特に限定されるものではなく種々の溶媒および分散法が使用可能である。好ましくは、水あるいはアルコール等の有機溶媒中に粒子を添加し、酸あるいはアルカリを添加しpHを調整し、コロイドボールミル、サンドミル、ホモジナイザー、等の市販の粉碎器で分散させて得ることができる。この場合、分散中の粒子の平均粒径は300nm以下となっていることが好ましい。溶液を用いる場合、キレート錯体のような有機化合物、硝酸塩の

ような無機化合物を用い上記の粒子を分散した液と混合して用いる。

【0026】また、溶液の基体への塗布方法は、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコーター法、メニスカスコーター法等種々考えられるが、特にスピンコート法は量産性、再現性に優れ、好ましく採用可能である。かかる方法によって100Å～1μm程度の膜が形成可能である。

【0027】一般に、薄膜の光学的性能はその膜を構成する屈折率と膜厚で決定される。ここで一定の屈折率 $n_s$ を有する基体上に屈折率 $n$ を有する薄膜を付着させ、屈折率 $n_0$ の媒質中より波長 $\lambda$ の光が入射した場合のエネルギー反射率 $R$ は光が膜中を通過する際の位相差 $\Delta$ とすると $\Delta = 4\pi n d / \lambda$  ( $d$ : 膜厚) であり、 $\Delta = (2m+1)\pi$ 、すなわち位相差 $\Delta$ が半波長の奇数倍の時、極小値をとり、このとき、 $R = ((n_2 - n_0 n_s) / (n_2 + n_0 n_s))^2 \cdots (1)$  式となる。

【0028】無反射条件を満たすには、(1)式において、 $R=0$ とおき、

【0029】 $n = (n_0 n_s)^{1/2} \cdots (2)$  式が必要とされる。

【0030】(2)式を2層構成に拡張した場合、 $n_s n_1^2 = n_2^2 n_0 \cdots (3)$  式となる ( $n_1$ : 媒質側層、 $n_2$ : 基体側層)。

【0031】ここで $n_0 = 1$  (空気)、 $n_s = 1.52$  (ガラス) を(3)式に適用した場合、 $n_2 / n_1 = 1.23$  となり、この場合、2層構成膜の最大の低反射性が得られる。勿論 $n_2 / n_1 = 1.23$  を満たさなくても、2層膜の屈折率がこれに近い値をとれる場合、低反射性が得られる。したがって、基体側に設ける高屈折率層と媒質側に設ける低屈折率層は両者の屈折率比ができるだけ1.23に近い値を選択するのが望ましい。

【0032】本発明において、所望の低反射膜を得るには、多層膜間の屈折率差とあわせて膜厚も重要な要素である。反射防止性能を有する多層の低反射膜の構成としては、反射防止をしたい波長を $\lambda$ として、基体側より高屈折率層-低屈折率層を光学厚 $m\lambda/2 - \lambda/4$ で構成した低反射膜、基体側より中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚 $m\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した

3層の低反射膜、基体側より低屈折率層-中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚 $m\lambda/4 - \lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した4層の低反射膜等が典型的な例として知られている。

【0033】本発明の着色膜を高屈折率膜として用い、その上層に低屈折率膜を設ける場合は、 $MgF_2$  ゾルを含む溶液や、加熱により $SiO_2$  となる $Si$  アルコキシド等の $Si$  化合物を含む溶液のうちから選ばれる少なくとも1種よりなる溶液を用いて形成する。屈折率の面からみると該材料のうち $MgF_2$  が最も低く反射率低減のためには $MgF_2$  ゾルを含む溶液を用いることが好ましいが、膜の硬度や耐擦傷性の点では $SiO_2$  を主成分とする膜が好ましい。

【0034】低屈折率膜形成用の $Si$  化合物を含む溶液としては、 $Si(OR)_m R'_n$  ( $m+n=4$ ,  $m=1 \sim 4$ ,  $n=0 \sim 3$ ,  $R, R' = C_1 \sim C_4$  のアルキル基) で示される化合物あるいは部分加水分解物を用いることが好ましく、例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドのモノマーあるいは重合体が好ましく使用可能であるが、珪弗化水素酸、硼酸を含む水溶液に二酸化珪素粉末を飽和させてなる溶液より析出させてできる $Si$  化合物も使用可能である。 $Si(OR)_m R'_n$  で示される化合物あるいは部分加水分解物の着色帯電防止膜上への塗布方法としては、前述した方法と同様に種々の方法が好ましく採用可能である。

【0035】本発明の着色帯電防止膜は酸化チタンを含有するため、高屈折率を有し上記低屈折率膜との2層で構成した場合前述の低反射性能が容易に発現される。

【0036】本発明において、着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜を形成する基体としては特に限定されるものではなく、目的に応じてソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、硼珪酸塩ガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス等のガラス、鋼玉等の単結晶、マグネシア、サイアロン等の透光性セラミックス、ポリカーボネイト等のプラスチックも使用できる。また、その用途はブラウン管フェイスパネル用、複写機用、計算機用、クリーンルーム用、CRTやLCDなどの表示装置用、など各種用途に及ぶものである。

【0037】

【作用】本発明において $Sn$  有機酸塩や $Co$  有機酸塩による酸化チタンの耐酸化性向上効果のメカニズムについては明確ではないが、 $Sn, Co$  が2価で存在することにより酸化雰囲気中で高温焼成した際、 $Sn, Co$  や有機酸の還元効果により酸化チタンの耐酸化性が向上するものと思われる。

【0038】また $\beta$ -ジケトンの効果も明確ではないが $Sn$  有機酸塩、 $Co$  有機酸塩に配位することにより液の安定性が増すものと思われる。全可視光領域において均



一な吸収に起因して低反射特性も向上する。更には窒素を含有してなる酸化チタン自体も導電性を有しているため酸化チタンも帯電防止能を発現させる成分として機能している。

【0039】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。得られた膜の評価結果は下記のとおりである。

【0040】透過率評価：日立製作所製スペクトロフォトメータU-3500により380nm、550nm、780nmの透過率を測定した。

【0041】ヘーズ評価：スガ試験機製直読ヘーズコンピュータにより膜自体のヘーズを測定した。

【0042】導電性評価：着色帯電防止膜、低反射帯電防止膜について三菱油化製ハイレスタ抵抗測定器により相対湿度30%以下の雰囲気中で膜表面の表面抵抗値を測定した。

【0043】耐擦傷性：1kg重の荷重下で（LION製50-50）、消しゴムで膜表面を50回往復後、その表面の傷の付きを目視で判断した。評価基準は以下の通りとした。○：傷が全く付かない、△：傷が多少付く、×：多くの傷が付くか剥離。

【0044】鉛筆硬度：1kg重の荷重下、鉛筆で膜表面を走査し、その後目視により表面の傷の生じ始める鉛筆の硬度を膜の鉛筆硬度と判断した。

【0045】視感反射率：着色低反射帯電防止膜についてGAMMA分光反射スペクトル測定器により膜の380~700nmの視感反射率を測定した。

【0046】液中の粒子の分散安定性の評価：大塚電子製レーザー粒径解析システムLAP-3100により液合成直後および5℃で4週間静置保存したのち液中の粒子の平均粒径を測定した。

【0047】【実施例1】酸化チタン粉末15gをあらかじめpH3.0に調整した水溶液85g中に添加してサンドミルで4時間粉碎して90℃で1時間加熱したのち、濃度10wt%に調整し、平均粒径90nmのゾルを得た（A液）。Si(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液（酸化物換算で固形分20wt%）にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌下で還流を行った（B液）。2-エチルヘキサン酸スズを酸化物換算で固形分3wt%になるようにエタノールで希釈した（C液）。

【0048】A液とB液、C液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液=65：20：15重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0049】【実施例2】実施例1におけるA液とC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノール

で希釈した後、A液：C液=65：35重量比となるように混合した以外は実施例1と同様に行い、約100nmの厚さの膜を得た。

【0050】【実施例3】Sbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>粉末（1次粒径100Å）15gを水85g中に添加してサンドミルで16時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度10wt%に調整し、平均粒径50nmのゾルを得た（D液）。

【0051】D液および実施例1におけるA液とB液とC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：D液=45：20：15：20重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0052】【実施例4】2-エチルヘキサン酸コバルトを酸化物換算で固形分3wt%になるようにエタノールで希釈した（E液）。

【0053】実施例1におけるA液、B液、C液および実施例3におけるD液およびE液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：D液：E液=35：20：15：20：10重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0054】【実施例5】Sbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>粉末（1次粒径100Å）15gを水85g中に添加してサンドミルで4時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度10wt%に調整し、平均粒径50nmのゾルを得た（D液）。

【0055】D液および実施例1におけるA液とB液とC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：D液=45：20：15：20重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で10分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上にSi(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液（酸化物換算で固形分20wt%）にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌を行った後、エタノールで酸化物換算0.9wt%に希釈した溶液（E液）を100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。

【0056】【実施例6】2-エチルヘキサン酸コバルトを酸化物換算で固形分3wt%になるようにエタノールで希釈した（F液）。

【0057】F液および実施例1におけるA液、B液、C液および実施例3におけるD液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：

11

B液：C液：D液：F液＝35：20：15：20：10重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上にSi(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液(酸化物換算で固形分20wt%)にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌を行った後、エタノールで酸化物換算0.9wt%に希釈した溶液(E液)を100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。

【0058】[実施例7]ITO粉末(Sn/In(mol比)=10/90、1次粒径300Å)15gを水85g中に添加してサンドミルで4時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度10wt%に調整し、平均粒径90nmのゾルを得た(G液)。

【0059】G液および実施例1におけるA液とB液とC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、G液：A液：B液：C液＝20：45：20：15重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上にSi(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液(酸化物換算で固形分20wt%)にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌を行った後、エタノールで酸化物換算0.9wt%に希釈した溶液(E液)を100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。

【0060】[実施例8]酸化チタン14gおよびSbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>粉末(1次粒径100Å)6.0gをあらかじめpH13に調整した水80g中に添加してサンドミルで16時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度10wt%に調整し、平均粒径90nmのゾルを得た(H液)。

【0061】H液および実施例1におけるA液とB液とC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：H液＝45：20：15：20重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上にSi(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液(酸化物換算で固形分20wt%)にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌を行った後、エタノールで酸化物換算0.9wt%に希釈した溶液(E液)を100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。

12

【0062】[実施例9]実施例1におけるA液およびC液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：C液＝80：20重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0063】[実施例10]実施例1におけるA液、B液、C液および実施例3におけるD液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：D液＝40：18：2：40重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0064】[実施例11]ナフテン酸コバルトを酸化物換算で3wt%になるようにエタノールで希釈した(H液)。

【0065】実施例1におけるA液、B液、実施例3におけるD液およびH液をA液：B液：D液：H液＝45：20：20：15重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上に実施例7におけるE液を100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。

【0066】[比較例1]実施例1におけるA液とB液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液＝80：20重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0067】[比較例2]実施例1におけるA液とB液および実施例3におけるD液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：D液＝40：20：40重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後60℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0068】[比較例3]実施例1におけるA液、B液、C液および実施例3におけるD液を各酸化物換算で1.2wt%となるようにエタノールで希釈した後、A液：B液：C液：D液＝40：19.5：0.5：40重量比となるように混合し、ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの膜を得た。この膜上にSi(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液(酸化物換算で固形分20wt%)にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した塩酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間攪拌を行った後、エタノールで酸化物換算0.9wt%に希釈した溶液(E液)を100rpm

mの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分間加熱し2層構成の着色低反射帯電防止膜を得た。 \* 【0070】

【表1】

【0069】以上の結果を表1に示す。

\*

	透過率の低下 %			ヘーズ %	表面抵抗 $\Omega/\square$	耐擦傷性	鉛筆硬度	視感反射率%
	380nm	550nm	780nm					
実施例1	25	21	24	0.1	$4 \times 10^{10}$	○	7 H	-
実施例2	28	21	24	0.1	$9 \times 10^9$	○	7 H	-
実施例3	22	18	21	0.1	$3 \times 10^9$	○	7 H	-
実施例4	20	18	20	0.1	$4 \times 10^9$	○	6 H	-
実施例5	24	20	23	0.1	$3 \times 10^9$	○	6 H	0.5
実施例6	22	20	22	0.1	$3 \times 10^9$	○	6 H	0.8
実施例7	25	20	23	0.1	$2 \times 10^9$	○	7 H	-
実施例8	23	20	23	0.1	$2 \times 10^9$	○	6 H	-
実施例9	25	30	27	0.1	$1 \times 10^{10}$	○	9 H	-
実施例10	18	16	14	0.1	$1 \times 10^9$	○	7 H	-
実施例11	22	20	23	0.1	$3 \times 10^9$	○	7 H	0.6
比較例1	12	8	6	0.2	$6 \times 10^{10}$	○	7 H	-
比較例2	7	3	2	0.1	$2 \times 10^9$	○	7 H	-
比較例3	6	3	2	0.2	$1 \times 10^9$	○	6 H	0.7

【0071】【実施例12】酸化チタン15gをあらかじめpH3.0に調整した水溶液85g中に添加してサンドミルで4時間粉碎して90℃、1時間加熱したのち、濃度5wt%に調整し、平均粒径90nmのゾルを得た(I液)。Si(OEt)<sub>4</sub>のエタノール溶液(酸化物換算で固形分5wt%)にSi(OEt)<sub>4</sub>に対してpH3.0に調整した硝酸酸性水溶液を8mol比添加し、80℃で2時間還流した(J液)。エタノール100g中にアセチルアセトン7.5gを添加し、2-エチルヘキサン酸スズ16gを加え、1時間攪拌した(K液)。

【0072】I液とJ液とK液をI液:J液:K液=6:3:1重量比となるように混合した。この混合液12.6gにエタノール8.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27.3g、イソプロピルアルコール7.8g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色膜用コート液とした。

【0073】【実施例13】Sbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>微粒子(1次粒径10nm)15gをKOHであらかじめpH8.0とした水85g中に添加してサンドミルで16時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度5wt%に調整しゾルを得た(L液)。

【0074】I液とJ液とK液とL液をI液:J液:K液:L液=15:30:10:45重量比となるように混合した。この混合液12.6gにエタノール8.4

※g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27.3g、イソプロピルアルコール7.8g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。

【0075】【実施例14】実施例13におけるSbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>微粒子のかわりにITO微粒子(Sn/In=10/90mol比、1次粒径30nm)を用いた以外は実施例13と同様に行った。

【0076】【実施例15】実施例13におけるSbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>微粒子のかわりにAlが10mol%ドーパされたZnO微粒子(1次粒径20nm)を用いた以外は実施例13と同様に行った。

【0077】【実施例16】実施例13におけるSbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>微粒子のかわりにGaが8mol%ドーパされたZnO微粒子(1次粒径40nm)を用いた以外は実施例13と同様に行った。

【0078】【比較例4】エタノール100g中に、2-エチルヘキサン酸スズ15gを加え、1時間攪拌した(M液)。実施例13におけるK液のかわりにM液を用いた以外は実施例13と同様に行った。

【0079】実施例12~16および比較例4において作製された塗布液の評価結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

	合成直後の平均粒径	4週間後の平均粒径
実施例12	90 nm	90 nm
実施例13	92 nm	92 nm
実施例14	97 nm	98 nm
実施例15	97 nm	99 nm
実施例16	100 nm	103 nm
比較例4	96 nm	240 nm

【0081】[実施例17] 実施例12において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0082】[実施例18] 実施例13において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0083】[実施例19] 実施例14において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0084】[実施例20] 実施例15において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0085】[実施例21] 実施例16において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0086】[実施例22] 酸化チタン15gおよびSbが8mol%ドーパされたSnO<sub>2</sub>粒子(1次粒径10nm)5.0gをあらかじめpH13に調整した水80g中に添加してサンドミルで16時間粉碎して90℃で1時間加熱した後、濃度10wt%に調整し、平均粒径90nmのゾルを得た(N液)。N液および実施例12におけるJ液とK液をJ:K:N=3:1:6重量比となるように混合した(P液)。P液12.6gにエタノール8.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27.3g、イソプロピルアルコール7.8g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0087】[実施例23] 実施例22におけるP液12.6gにエタノール8.4gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.5g、イソプロピルアルコール15.6g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布

\*し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0088】[実施例24] 実施例22におけるP液12.6gにエタノール8.4gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート35.1g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0089】[実施例25] 実施例22におけるP液12.6gにエタノール8.4gプロピレングリコールモノプロピルエーテル27.3g、イソプロピルアルコール7.8g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0090】[実施例26] J液20gにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート52.5g、イソプロピルアルコール42.0g、ジアセトンアルコール10.5gを混合した(Q液)。実施例22における380℃、30分の加熱処理を60℃、10分の加熱処理に変更し、約100nmの厚さの膜を得た。この膜の上に、H液を実施例17記載のスピンコート法で塗布し、380℃で30分加熱処理し着色低反射帯電防止膜を得た。

【0091】[実施例27] 実施例23における380℃、30分の加熱処理を60℃、10分の加熱処理に変更し、約100nmの厚さの膜を得た。この膜の上に、H液を実施例17記載のスピンコート法で塗布し、380℃で30分加熱処理し着色低反射帯電防止膜を得た。

【0092】[比較例5] 比較例4において得られたコート液をブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約90nmの厚さの膜を得た。

【0093】[比較例6] P液12.6gにエタノール8.4g、メチルエチルケトン27.3g、イソプロピルアルコール7.8g、ジアセトンアルコール3.9gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布

し、その後380℃で30分加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【表4】

【0094】[比較例7] P液12.6gにエタノール8.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.8g、イソプロピルアルコール23.4g、ジアセトンアルコール7.8gを混合し、着色帯電防止膜用コート液とした。ブラウン管パネル表面に100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後380℃で30分加熱し約100nmの厚さの膜を得た。

【0095】実施例17～27および比較例5～7において着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜の外観についての評価結果および膜特性の評価結果をそれぞれ表3、表4に示す。

【0096】

【表3】

	塗膜の外観
実施例17	良好
実施例18	良好
実施例19	良好
実施例20	良好
実施例21	良好
実施例22	良好
実施例23	良好
実施例24	良好
実施例25	良好
実施例26	良好
実施例27	良好
比較例5	凝集欠点多数発生、放射状すじ発生
比較例6	放射状すじ発生、乾燥むら発生
比較例7	放射状すじ発生

20

30

【0097】

	透過率の低下 % 380nm 550nm 780nm			ヘーズ %	表面抵抗 $\Omega/\square$	耐擦 傷性	鉛筆 硬度	視感反 射率%
実施例17	23	19	21	0.1	$7.0 \times 10^8$	○	7H	—
実施例18	22	17	20	0.1	$8.1 \times 10^8$	○	7H	—
実施例19	20	16	18	0.1	$9.1 \times 10^8$	○	8H	—
実施例20	19	15	18	0.1	$4.2 \times 10^8$	○	8H	—
実施例21	23	19	23	0.1	$5.1 \times 10^8$	○	7H	—
実施例22	23	19	21	0.1	$1.0 \times 10^9$	○	7H	—
実施例23	21	18	20	0.1	$2.0 \times 10^9$	○	7H	—
実施例24	21	17	20	0.1	$8.2 \times 10^8$	○	7H	—
実施例25	18	16	17	0.1	$5.0 \times 10^8$	○	7H	—
実施例26	16	13	15	0.1	$2.5 \times 10^9$	○	4H	1.25
実施例27	17	13	15	0.1	$1.6 \times 10^9$	○	4H	1.07
比較例5	19	15	18	1.6	$9.7 \times 10^8$	△	7H	—
比較例6	22	18	21	1.2	$3.2 \times 10^9$	△	7H	—
比較例7	18	15	17	1.0	$1.8 \times 10^9$	○	7H	—

## 【0098】

【発明の効果】本発明の着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜は、低温熱処理が可能であり、全可視光領域において均一な吸収を有するため低反射特性がすぐれている。また、窒素を含有してなる酸化チタン自体は導電性を有しているため帯電防止能を発現することができる。

【0099】本発明の塗布液は長期安定性に優れ、かつスピンコート法で塗布する際に液の流れ跡、粒子の流れ\*

20\*た跡、膜乾燥時の粒子の凝集、乾燥むら、膜厚差等の少ない、全可視光領域において均一な吸収を有する優れた着色膜、着色帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜を提供することが可能となる。本発明は生産性に優れ、かつ真空を必要としないので装置も比較的安価なものでよい。特にCRTのパネルフェイス面等の大面積の基体にも充分適用でき、量産も可能であるため工業的価値は非常に高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09D 5/00  
183/04  
H01J 29/89  
// G02B 1/10

識別記号 庁内整理番号  
PPQ  
PMS

FI

技術表示箇所

(72)発明者 大橋 恵子  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 河里 健  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内